



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 35 28 463.3
②2 Anmeldetag: 8. 8. 85
④3 Offenlegungstag: 19. 2. 87

DE 3528463 A1

⑦1 Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:

Fuchs, Hugo, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Weiss,
Franz-Josef, Dr., 6708 Neuhofen, DE; Thomas, Erwin,
6713 Freinsheim, DE; Neubauer, Gerald, Dr., 6940
Weinheim, DE; Ritz, Josef, Dr., 6700 Ludwigshafen,
DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxylammoniumsulfat mit einem Ammoniumionengehalt < 500 ppm mit äquivalenten Mengen an Oxiden und/oder Hydroxiden von Calcium, Strontium und/oder Barium in wäßriger Lösung bei einer Temperatur unter 20° C umsetzt und die unlöslichen Sulfate abtrennt.

DE 3528463 A1

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxylammoniumsulfat mit einem Ammoniumionengehalt < 500 ppm mit äquivalenten Mengen an Oxiden und/oder Hydroxiden von Calcium, Strontium und/oder Barium in wäßriger Lösung bei einer Temperatur unter 20°C umsetzt und die unlöslichen Sulfate abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxylammoniumsulfat mit einem Gehalt an Ammoniumionen < 100 ppm verwendet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Temperatur von 2 bis 18°C einhält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gehalt an molekularem Sauerstoff < 20 ppm einhält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Stabilisatoren mitverwendet.

Beschreibung

Für spezielle Zwecke werden in der Technik wäßrige Lösungen von freiem Hydroxylamin, die möglichst frei von Fremdionen sind, verlangt. Aus der DE-AS 12 47 282 ist bereits ein Verfahren bekannt, bei dem man alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin durch Umsetzen einer alkoholischen Lösung von Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak und Abtrennen des Ammoniumsulfats erhält. Ferner ist aus der EP-Patentanmeldung 108 294 ein verfahren bekannt, bei dem man alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin durch Umsetzen von Hydroxylammoniumsulfat mit methanolischer Alkalilauge und Abtrennen des anfallenden Alkalisulfats erhält. Nach beiden Verfahren erhält man Lösungen, die hinsichtlich des Lösungsmittels und des Gehalts an Fremdionen nicht den gestellten technischen Forderungen entsprechen. Es wurde auch schon versucht, wäßrige Lösungen von freiem Hydroxylamin durch Elektrodialyse von wäßrigen Lösungen von Hydroxylammoniumsulfat in Elektrolysezellen mit semipermeablen Trennwänden herzustellen. Ein solches Verfahren ist jedoch technisch sehr aufwendig und hat bislang keinen Eingang in die Technik gefunden.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin zur Verfügung zu stellen, das einfach durchführbar ist und bei dem man wäßrige Lösungen mit einem möglichst geringen Gehalt an Fremdionen erhält.

Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin, wobei man Hydroxylammoniumsulfat mit einem Gehalt an Ammoniumionen von < 500 ppm mit einer äquivalenten Menge an Oxiden und/oder Hydroxiden von Calcium, Strontium und/oder Barium in wäßriger Lösung bei einer Temperatur unter 20°C umsetzt und die unlöslichen Sulfate abtrennt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß es wenig aufwendig und auf einfache Weise durchführbar ist. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, daß man wäßrige Lösungen von freiem Hydroxylamin mit einem möglichst geringen Gehalt an Fremdionen erhält.

Nach dem Verfahren der Erfindung geht man von

Hydroxylammoniumsulfat mit einem Gehalt an Ammoniumionen von < 500 ppm, vorzugsweise < 100 ppm, aus. Im allgemeinen verwendet man Hydroxylammoniumsulfat mit einem Gehalt an Ammoniumionen von 50 bis 300 ppm. Hydroxylammoniumsulfat mit einem geeigneten Gehalt an Ammoniumionen erhält man durch mehrfaches Umkristallisieren von Hydroxylammoniumsulfat aus Wasser. Ein geeignetes Verfahren ist z.B. das mehrfache Umkristallisieren aus wäßriger Lösung, bei dem man die wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 48 bis 80°C unter einem Druck von 50 bis 400 mbar eindampft, reineres Hydroxylammoniumsulfat auskristallisiert und abtrennt.

Das Umkristallisieren wird vorteilhaft 2 bis 3mal wiederholt. Hydroxylammoniumsulfat wird für die Umsetzung vorteilhaft in 10 bis 35 gew.-%iger wäßriger Lösung verwendet.

Erfindungsgemäß setzt man Hydroxylammoniumsulfat mit der äquivalenten Menge an Oxiden und/oder Hydroxiden von Calcium, Strontium und/oder Barium, insbesondere Barium um. Hydroxide werden vorteilhaft als gesättigte wäßrige Lösung verwendet. Um eine konzentriertere Lösung an Hydroxylamin zu erhalten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nicht die gesamte Menge an Hydroxiden als Lösung sondern zusätzlich feine suspendierte Oxide und/oder Hydroxid, z.B. in einer Teilchengröße von 5 bis 25 µm, anzuwenden. Um eine wäßrige Lösung von Hydroxylamin mit möglichst hohem Gehalt zu erzielen, ist es vorteilhaft, die Umsetzung in mehreren Stufen durchzuführen. Hierbei wird Hydroxylammoniumsulfat zunächst mit einem Teil der zur Äquivalenz erforderlichen Menge z.B. von Bariumoxid umgesetzt, das ausgefallene Bariumsulfat abgetrennt und in der so erhaltenen Lösung erneut Bariumoxid gelöst und der Vorgang solange wiederholt, bis Äquivalenz erreicht ist. Es ist auch möglich in der erhaltenen wäßrigen Hydroxylaminlösung erneut Hydroxylammoniumsulfat zu lösen und die vorgenannte Arbeitsweise zu wiederholen.

Das Verfahren nach der Erfindung führt man bei einer Temperatur unter 20°C durch. Vorteilhaft hält man eine Temperatur von 5 bis 12°C ein. Ferner ist es vorteilhaft, wenn man auf Ausschluß von molekularem Sauerstoff achtet. Vorteilhaft hält man einen Gehalt an molekularem Sauerstoff von < 20 ppm ein.

Bariumsulfat wird aus dem Reaktionsgemisch nach bekannten Methoden, z.B. Filtrieren oder Zentrifugieren, abgetrennt.

Vorteilhaft führt man die Umsetzung in Gegenwart von Stabilisatoren, die man zweckmäßig dem Hydroxylammoniumsulfat zusetzt, durch. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise 8-Hydroxichinaldin, Flavone wie Morin, Hydroxichinoline wie 8-Hydroxichinolin, Hydroxianthrachinone wie Chinalizarin, die gegebenenfalls in Kombination mit Polyhydroxyphenolen, wie Pyrogallol, verwendet werden. Weitere geeignete Stabilisatoren sind Benzonitril, Benzamidoxim, N-Phenyl-N-hydroxithioharnstoff, Reduktone und/oder Reduktionate, z.B. 2,3-Didehydrohexono-1,4-lacton, ferner Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure. Die Konzentration an Stabilisatoren, bezogen auf Hydroxylammoniumsulfat, beträgt vorteilhaft $5 \cdot 10^{-4}$ bis 1 Gew.%, insbesondere $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Gew.%. Besonders bewährt haben sich als Stabilisatoren 8-Hydroxichinaldin, 8-Hydroxichinolin.

Nach dem Verfahren der Erfindung sind wäßrige Lösungen von freiem Hydroxylamin mit einem Gehalt an Ammoniumionen von < 20 ppm und einem Gehalt an

Bariumsulfat entsprechend der Löslichkeit von Bariumsulfat bei der angewandten Temperatur erhältlich.

Wäßrige Lösungen von freiem Hydroxylamin, die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlich sind, eignen sich für die Umsetzung mit reinen Säuren zur Herstellung hochreiner Hydroxylammoniumsalze, als Regler bei Polymerisationen als Reaktand zur Herstellung spezieller organischer und anorganischer Zwischenprodukte.

Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

35 g Hydroxylammoniumsulfat, bei 62°C und 115 mbar $3 \times$ aus H_2O umkristallisiert mit einem Gehalt von 370 ppm Ammoniumionen wurden in 100 g Wasser gelöst und mit insgesamt 32,6 g feinteiligem BaO bei 8°C in einer Rührapparatur zur Reaktion gebracht. Die Hälfte des zur Äquivalenz benötigten BaO wurde als wäßrige Suspension, die andere Hälfte als feines Pulver zugegeben. Nach Abtrennung des $BaSO_4$ -Niederschlages wurden im Filtrat 13,5 g NH_2OH gefunden, entsprechend einer Ausbeute von 96,4%. Der Ammoniumionengehalt der wäßrigen Hydroxylamin-Lösung betrug 15 ppm (m/m).

Beispiel 2

Verfahren wie in Beispiel 1, nur filtriert man nach Zugabe der Hälfte des zur Äquivalenz benötigten BaO die wäßrige Lösung der freien Hydroxylamin-Base ab und suspendiert darin das restliche, zum vollständigen Umsatz benötigte BaO. Man erhält eine Ausbeute von 95,6%, bezogen auf NH_2OH mit 18 ppm (m/m) Ammoniumionen.

Beispiel 3

Verfahren wie in Beispiel 1, nur gibt man zur vorgelegten wäßrigen Hydroxylammoniumsulfatlösung 0,04% 8-Hydroxychinaldin, bezogen auf das eingesetzte NH_2OH . Die Ausbeute, bezogen auf NH_2OH , beträgt 98,2%.

45

50

55

60

65

- Leerseite -